

⑩ 日本国特許庁 (J.P.)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平1-306467

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)12月11日

C 08 L 81/02  
//C 08 L 81/02  
63:00  
23:00

L R G

8830-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全12頁)

⑮ 発明の名称 ポリフェニレンスルフィド組成物

⑯ 特 願 昭63-136288

⑰ 出 願 昭63(1988)6月2日

⑱ 発 明 者 門 井 晶 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

⑲ 発 明 者 嶋 崎 周 夫 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

⑳ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリフェニレンスルフィド組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) (A) ポリフェニレンスルフィド、(B) エポキシ基含有オレフィン系重合体および、(C) エポキシ基および酸無水物基を含有しないエラストマを必須成分として成るポリフェニレンスルフィド組成物。

(2) (A) ポリフェニレンスルフィドが脱イオン処理を施されたポリフェニレンスルフィドである請求項(1)記載のポリフェニレンスルフィド組成物。

(3) (A) ポリフェニレンスルフィドが酸処理した後、水で洗浄したものである請求項(1)または(2)記載のポリフェニレンスルフィド組成物。

(4) (A) ポリフェニレンスルフィドが熱水処理した後、水で洗浄したものである請求項(1)または(2)記載のポリフェニレンスルフィド組

成物。

(5) (A) ポリフェニレンスルフィドが有機溶媒で洗浄した後、水で洗浄したものである請求項(1)または(2)記載のポリフェニレンスルフィド組成物。

(6) (B) エポキシ基含有オレフィン系重合体が、 $\alpha$ -オレフィン60~99.5重量%および $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステル40~0.5重量%を必須成分とするオレフィン系重合体である請求項(1)記載のポリフェニレンスルフィド組成物。

(7) (C) エポキシ基および酸無水物基を含有しないエラストマが、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸ブチル共重合体から選ばれたエラストマである請求項(1)記載のポリフェニレンスルフィド組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

&lt;産業上の利用分野&gt;

本発明は、熔融流動性が良好で、衝撃特性の改良されたポリフェニレンスルフィド樹脂組成物に関するものであり、さらに詳しくはポリフェニレンスルフィド樹脂にエラストマおよびエポキシ基含有オレフィン系重合体を配合した、熔融流動性が良好で、衝撃特性の改良されたポリフェニレンスルフィド樹脂組成物に関するものである。

#### <従来の技術>

衝撃特性の改良されたポリフェニレンスルフィド樹脂としては、特開昭58-154757号公報にエポキシ基含有オレフィン系重合体として $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルからなるオレフィン系共重合体を配合せしめてなる組成物が、特開昭62-153343号公報、特開昭62-153344号公報、特開昭62-153345号公報に特定の処理を施したポリフェニレンスルフィドに $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルからなるオレフィン系共重合体を配合せしめてなる組成物が開示されている。

しながらこの $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルからなるオレフィン共重合体を配合すると、熔融粘度が上昇し、ポリフェニレンスルフィドが本来持っている成形性が損なわれてしまうという重大な問題点があった。

そこで本発明は衝撃特性がすぐれ、かつ良好流動性に代表される成形性にも優れたPPS樹脂組成物を得ることを課題とする。

#### <課題を解決するための手段>

すなわち本発明は、(1)(A)ポリフェニレンスルフィド、(B)エポキシ基含有オレフィン系重合体および、(C)エポキシ基および酸無水物基を含有しないエラストマを必須成分として成るポリフェニレンスルフィド組成物、(2)上記(1)において(A)ポリフェニレンスルフィドが脱イオン処理を施されたポリフェニレンスルフィドである上記(1)のポリフェニレンスルフィド組成物、(3)前記(1)において(A)ポリフェニレンスルフィドが酸処理した後、水で洗浄したものである前記(1)または上記(2)のポ

また、PPSに各種のエラストマ類を配合した組成物も特開昭60-120753号公報、特開昭59-113055号公報、特開昭58-27740号公報、特開昭56-118456号公報、特開昭56-118449号公報などに開示されている。

#### <発明が解決しようとする課題>

しかしながら、上記公報記載の組成物のうち、各種のエラストマ類を配合した組成物はいずれも衝撃特性の改善効果は不十分である。従来知られているようにポリフェニレンスルフィドの分子鎖は比較的不活性であるため、通常のエラストマ類を単に配合しただけではポリフェニレンスルフィドとの親和性が不十分であるため十分な衝撃特性は得られない。

一方、 $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルからなるオレフィン系共重合体を配合した組成物は衝撃特性が改善され、特に特定の処理を施したポリフェニレンスルフィドに配合した場合は大幅に衝撃特性が改善される。しか

りフェニレンスルフィド組成物、(4)前記(1)において(A)ポリフェニレンスルフィドが熱水処理した後、水で洗浄したものである前記(1)または前記(2)のポリフェニレンスルフィド組成物、(5)前記(1)において(A)ポリフェニレンスルフィドが有機溶媒で洗浄した後、水で洗浄したものである前記(1)または(2)のポリフェニレンスルフィド組成物、(6)前記(1)において(B)エポキシ基含有オレフィン系重合体が、 $\alpha$ -オレフィン60~99.5重量%および $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステル40~0.5重量%を必須成分とするオレフィン系重合体である前記(1)のポリフェニレンスルフィド組成物および(7)前記(1)において(C)エポキシ基および酸無水物基を含有しないエラストマが、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸ブチル共重合体から選ばれたエラストマである前記(1)のポリフェニ

レンスルフィド組成物である。

本発明で使用するポリフェニレンスルフィド

(以下PPSと称する)とは構造式  $\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)-S-}$

で示される繰返し単位を70モル%以上、より好ましくは90モル%以上を含む重合体であり、上記繰返し単位が70モル%未満では耐熱性が損なわれるため好ましくない。

PPSは一般に、特公昭45-3368号公報で代表される製造法により得られる比較的分分子量の小さい重合体と、特公昭52-12240号公報で代表される製造法により得られる本質的に線状で比較的分分子量の重合体等があり、前記特公昭45-3368号公報記載の方法で得られた重合体においては、重合後、酸素雰囲気下において加熱することにより、あるいは過酸化剤等の架橋剤を添加して加熱することにより高重合度化して用いることも可能であり、本発明においてはかかる方法により得られたPPSを用いることも可

たPPSのイオン含有量は、ナトリウムの含有量として、通常、900ppm以下、好ましくは500ppm以下で本発明の効果を十分に発現させることができる。ナトリウム含有量を低減させる有効な手段として、(a)酸処理、(b)熱水処理、(c)有機溶媒洗浄等の方法が挙げられる。

以下、これらの好ましいPPSの処理について述べる。

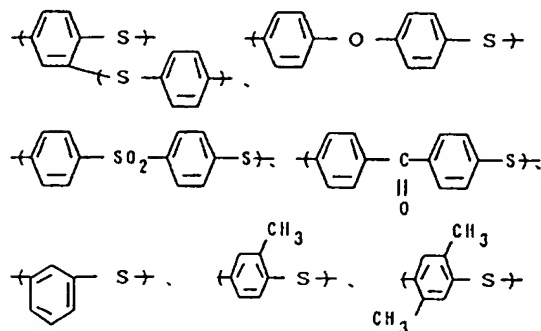
酸処理を行なう場合は次の通りである。

酸処理の方法は、酸または酸の水溶液にPPSを浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。例えば、酢酸を用いる場合、pH4の水溶液を80~90℃に加熱した中にPPS粉末を浸漬し、30分間攪拌することにより十分な効果が得られる。酸処理を施されたPPSは残留している酸または塩などを物理的に除去するため、水または温水で数回洗浄することが必要である。

洗浄に用いる水は、酸処理によるPPSの好ま

しであるが、本発明の効果が顕著であること、および、PPS自体の特性が優れるという理由で、前記特公昭52-12240号公報で代表される製造法により得られる本質的に線状で比較的分分子量の重合体が、より好ましく用いられ得る。

また、PPSはその繰返し単位の30モル%未満を下記の構造式を有する繰返し単位等で構成することが可能である。



本発明で使用するPPSは、前述のようにいかなるPPSも使用可能であるが、脱イオン処理を施されたものが好ましい。また脱イオン処理され

しい化学的変性の効果を損なわない意味で、蒸留水、脱イオン水であることが好ましい。

熱水で処理する場合は次の通りである。すなわちPPSを熱水処理するにあたり、化学的変性効果を得るために、熱水の温度を通常100℃以上、より好ましくは120℃以上、さらに好ましくは150℃以上、特に好ましくは170℃以上にすることが好ましい。

本発明の熱水洗浄によるPPSの好ましい化学的変性の効果を発現するため、使用する水は蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。熱水処理の操作は、通常、所定量の水に所定量のPPSを投入し、圧力容器内で加熱、攪拌することにより行われる。PPSと水との割合は、水の多い方が好ましいが、通常、水1に対して、PPS200g以下の浴比が選択される。

また、処理の雰囲気は、末端基の分解は好ましくないため、これを回避するため不活性雰囲気とするのが好ましい。さらに、この熱水処理操作を終えたPPSは、残留している成分を物理的に

除去するため温水で数回洗浄するのが好ましい。

有機溶媒で洗浄する場合は次の通りである。

PPSの洗浄に用いる有機溶媒は、PPSを分解する作用などを有しないものであれば特に制限はなく、例えばN-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホラスアミド、ヒペラジノン類などの含窒素極性溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホランなどのスルホキシド・スルホン系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノンなどのケトン系溶媒、ジメチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、二塩化エチレン、パークロルエチレン、モノクロルエタン、ジクロルエタン、テトラクロルエタン、パークロルエタン、クロルベンゼンなどのハロゲン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、

ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、フェノール、クレゾール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのアルコール・フェノール系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒などが挙げられる。これらの有機溶媒のうちでも、N-メチルピロリドン、アセトン、ジメチルホルムアミド、クロロホルムなどの使用が特に好ましい。また、これらの有機溶媒は、一種類または二種以上の混合で使用される。

有機溶媒による洗浄の方法としては、有機溶媒中にPPSを浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。

有機溶媒でPPSを洗浄する際の洗浄温度については特に制限はなく、常温～30℃程度の任意の温度が選択できる。洗浄温度が高くなるほど洗浄効率が高くなる傾向があるが、通常は常温～150℃の洗浄温度で十分効果が得られる。

圧力容器中で、有機溶媒の沸点以上の温度で加

圧下に洗浄することも可能である。また、洗浄時間についても特に制限はない。洗浄条件にもよるが、バッチ式洗浄の場合、通常5分間以上洗浄することにより、十分な効果が得られる。また、連続式で洗浄することも可能である。

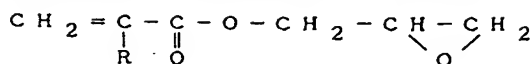
重合により生成したPPSを有機溶媒で洗浄するのみで十分であるが、本発明の効果をさらに発揮させるために、水洗浄、または温水洗浄と組み合わせるのが好ましい。また、N-メチルピロリドンなどの高沸点水溶性有機溶媒を用いた場合は、有機溶媒洗浄後、水または温水で洗浄することにより、残存有機溶媒の除去が容易に行なえて好ましい。これらの洗浄に用いる水は蒸留水、脱イオン水であることが好ましい。

また、本発明で用いるPPSには、本発明の効果を損なわない範囲で、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、結晶核剤、紫外線防止剤、着色剤などの通常の添加剤、および少量の他種ポリマを添加することができ、さらにPPSの架橋度を制御する目的で、通常の過酸化剤および、特開昭59-13

1650号公報に記載されているチオホスフィン酸金属塩などの架橋促進剤または特開昭58-204045号公報、特開昭58-204046号公報などに記載されているジアルキル錫ジカルボキシレート、アミノトリアゾールなどの架橋防止剤を配合することも可能である。

本発明で用いるエポキシ基含有オレフィン系重合体とは、側鎖または主鎖にエポキシ基を有するオレフィン系重合体であり、通常のエポキシ樹脂は含まれない。エポキシ基含有オレフィン系重合体として、側鎖にグリシジルエステル、グリシジルエーテル、グリシジリアミンなどのグリシジル基を有するオレフィン系重合体、二重結合含有オレフィン系重合体の二重結合をエポキシ酸化したものなどが挙げられる。本発明ではこれらエポキシ基含有オレフィン系重合体のうち、 $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルからなる共重合体が好ましく用いられる。ここでの $\alpha$ -オレフィンとしてはエチレン、プロピレン、ブテン-1などが挙げられる。また、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不

飽和酸のグリシジルエステルとは一般式



(Rは水素原子または低級アルキル基を示す)で示される化合物であり、具体的にはアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジルなどが挙げられる。エポキシ基含有オレフィン系重合体におけるエポキシ基の含有量は0.1~30重量%、特に0.2~10重量%が好ましく、0.1重量%未満では目的とする効果が得られず、30重量%を越えるとPPSとの溶融混練時にゲル化を生じ、押出安定性、成形性および機械特性が低下するため好ましくない。

エポキシ基含有オレフィン系重合体には、本発明の効果を損なわない範囲で、他のオレフィン系モノマ、例えばアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニル、ビニルエーテルなどを共重合せしめてもよい。

ブテンーイソブレン共重合体およびスチレンーエチレンーブタジエンースチレン共重合体のようなこれらの水添物などが挙げられる。

アクリル系エラストマの具体例として、エチレンー(メタ)アクリル酸メチル共重合体、エチレンー(メタ)アクリル酸エチル共重合体、エチレンー(メタ)アクリル酸プロピル共重合体、エチレンー(メタ)アクリル酸ブチル共重合体などのオレフィンーアクリル酸エステル共重合体、(メタ)アクリル酸メチルーアクリロニトリル共重合体、(メタ)アクリル酸プロピルーアクリロニトリル共重合体、(メタ)アクリル酸ブチルーアクリロニトリル共重合体などの(メタ)アクリル酸エステルーアクリロニトリル共重合体、エチレンー(メタ)アクリル酸共重合体およびそのNa、Zn、K、Ca、Mgなどの金属塩、上述のブタジエンーアクリロニトリル共重合体などが挙げられる。

ポリアミド系エラストマとは、ポリアミド成分のハードセグメントとポリエーテル成分および／

本発明で用いられるエポキシ基および酸無水物基を含有しないエラストマとはエポキシ基および酸無水物基を含有せず、曲げ弾性率が10,000 kgf/cm以下のものである。酸無水物基を含有するエラストマの使用は溶融粘度を上昇させ、成形性を損なうため好ましくない。

このようなエポキシ基および酸無水物基を含有しないエラストマ(以下エラストマと略称する)としては、例えば、ポリオレフィン系エラストマ、ジエン系エラストマ、アクリル系エラストマ、ポリアミドエラストマ、ポリエステルエラストマ、シリコンエラストマ、フッ素エラストマ、多硫化合物エラストマなどが挙げられる。ポリオレフィン系エラストマの具体例としては、エチレンープロピレン共重合体、エチレンーブテン共重合体、ポリブテン、エチレンープロピレンージエン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体などが挙げられる。ジエン系エラストマとしてはスチレンーブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ブタジエンーアクリロニトリル共重合体、ポリイソブレン、

またはポリエステル成分のソフトセグメントを有するブロック共重合体のエラストマである。ポリアミド成分の例としては  
 $\text{-(NH-R}^{\text{I}}\text{-CO)}_n$  または  
 $\text{-(NH-R}^{\text{II}}\text{-NHCO-R}^{\text{III}}\text{-CO)}_n$  (ここでR<sup>I</sup>、R<sup>II</sup>およびR<sup>III</sup>は炭素数2~15のアルキレン基またはその置換体を示す)が挙げられる。

ポリエーテル成分の例としては $\text{-(OR)}_n$  (Rは炭素数2~15のアルキレン基またはその置換体を示す)が挙げられ、ポリエステル成分の例と

しては $\text{-(OR}^{\text{I}}\text{-CO)}_n$  または  
 $\text{-(O-R}^{\text{II}}\text{-OCO-R}^{\text{III}}\text{-CO)}_n$  (ここでR<sup>I</sup>、R<sup>II</sup>およびR<sup>III</sup>は炭素数2~15のアルキレン基またはその置換体を示す)が挙げられる。また

ポリアミド系エラストマとしてはナイロン6、



ラストマの合計100重量部に対して400重量部を越えない範囲で配合することが可能であり、通常10～300重量部の範囲で配合することにより強度、剛性、耐熱性、寸法安定性などの向上を図ることが可能である。

かかる繊維状強化材としては、ガラス繊維、シラスガラス繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石こう繊維、金属繊維などの無機繊維および炭素繊維などが挙げられる。

また粒状の強化材としては、ワラステナイト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、ベントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどの珪酸塩、アルミナ、塩化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタンなどの金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、ガラス・ビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素、サロヤン、シリカなどが挙げられ、これらは中空であってもよい。これら強化材

(約10モル)およびN-メチル-2-ピロリドン(以下NMPと略称する)7.9kgを仕込み、攪拌しながら徐々に205℃まで昇温し、水1.36kgを含む留出水約1.5ℓを除去した。残留混合物に1.4-ジクロルベンゼン3.75kg(25.5モル)およびNMP2kgを加え、265℃で4時間加熱した。反応生成物を70℃の温水で5回洗浄し、80℃で24時間減圧乾燥して、熔融粘度約2.500ポアズ(320℃、剪断速度 $1,000\text{秒}^{-1}$ )の粉末状PPS約2kgを得た。

同様の操作を繰返し、以下に記載の実施例に供した。

#### 実施例1

参考例1で得られたPPS粉末約2kgを90℃に加熱されたpH4の酢酸水溶液20ℓ中に投入し、約30分間攪拌し続けたのち、戸過し、戸液のpHが7になるまで約90℃の脱イオン水で洗浄し、120℃で24時間減圧乾燥して粉末状とした。

は2種以上を併用することが可能であり、必要によりシラン系およびチタン系などのカップリング剤で予備処理して使用することができる。

本発明の組成物の調製手段は特に制限はないが、PPS、エポキシ基含有オレフィン系重合体およびエラストマと必要に応じて強化材とをPPSの融点以上の温度で、押出機内で熔融混練後、ペレタイズする方法が代表的である。

なお、熔融混練温度は組成物の熔融を十分に行なうため、通常、280℃以上、オレフィン系共重合体の熱劣化およびゲル化防止の点から、通常、340℃以下、すなわち、280～340℃が好ましい。

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

#### <実施例>

##### 参考例1(PPSの重合)

オートクレーブに炭化ナトリウム3.26kg(25モル、結晶水40%を含む)、水酸化ナトリウム4g、酢酸ナトリウム三水和物1.36kg

この粉末と、エチレン-メタクリル酸グリシジル(88/12重量比)共重合体およびエチレン-プロピレン共重合体(三井石油化学(株)製"タフマーP-180")とを80/10/10の重量比でドライブレンドし、290～310℃に設定したスクリー押出機により熔融混合ペレタイズした。得られたペレットの熔融粘度を測定し、第1表記載の結果を得た(320℃、剪断速度 $1,000\text{秒}^{-1}$ )。原料PPSと比較して熔融粘度の上昇は少ないものであった。

次にペレットを290～300℃に設定した射出成形機に供給し、金型温度150℃の条件で機械特性評価用試験片を成形した。

得られた試験片について測定したアイゾット衝撃強度(ASTM D-256)、熱変形温度(ASTM D-648)は第1表記載の通りであり、衝撃強度が極めて大きく、PPS単独と比べて熱変形温度の低下は小さかった。

またペレットについてメルトインデクサー中で30分間滞留させた後のメルトフロー値(以下M

F Rと略称する)の保持率についても測定し、第1表記載の結果を得た(M F RはA S T M D-1238に準じ、温度のみ316℃に変更して測定した)。

#### 比較例1

実施例1で用いたP P S粉末を用い、エチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体およびエチレン-プロピレン共重合体を配合することなく、ペレタイズ、射出成形を行った試験片について評価したアイゾット衝撃強度、熱変形温度は第1表に示す通りであった。本発明の実施例1と比べて衝撃強度が大幅に劣るものであった。

#### 比較例2

実施例1においてP P S粉末とエチレン-メタクリル酸グリシジル(88/12重量比)共重合体およびエチレン-プロピレン共重合体を80/10/10の重量比で使用するのに代えて、P P S粉末とエチレン-メタクリル酸グリシジル(88/12重量比)とを80/20の重量比で使用する以外は実施例1と全く同様にペレタイズ、射

出成形および評価を行なって第1表記載の結果を得た。実施例2の本発明の組成物と比べて、衝撃強度は同等であるものの、熔融粘度が高くなり、しかも滞留による増粘が著しいものである。

#### 実施例3～5

参考例1で得られた粉末約2kgを100℃に加熱したN M P 201中に投入し、約30分間攪拌した後、戸過し、続いて約90℃のイオン交換水で洗浄し、120℃で24時間真空乾燥して粉末状生成物を得た。この操作を繰り返して実施例3～5に供した。

このようにして得られたP P S粉末と、エチレン/メタクリル酸グリシジル(88/12重量比)

出成形および評価を行なって第1表記載の結果を得た。衝撃強度については本発明の実施例1と同等の効果があるものの、熔融粘度の増加が著しい。

#### 実施例2

実施例1で使用したP P S粉末、エチレン-メタクリル酸グリシジル(88/12重量比)共重合体およびエチレン-ブテン共重合体(三井石油化学(株)製"タフマーA-4085")を60/20/20の重量比でドライブレンドし、以下、実施例1と全く同様に熔融混合ペレタイズ、射出成形および評価を行なって第1表記載の結果を得た。またメルトインデクサー中で30分間滞留させた後のM F Rの保持率を測定し、第1表記載の結果を得た(M F Rの測定はA S T M D-1238に準じて温度のみ316℃に変更して行なった。荷重5kg)。本発明の組成物は滞留による増粘が少なく、熱安定性に優れている。

#### 比較例3

実施例2において、P P S粉末とエチレン-メ

共重合体およびエチレン-アクリル酸エチル共重合体(日本ユニカー(株)製D P D J-6182)(実施例3)、またはエチレン-プロピレンジエン共重合体(三井石油化学(株)製E P D M-3045)(実施例4)、またはエチレン-メタクリル酸共重合体のNa塩(三井ポリケミカル(株)製"ハイミラン-1707")(実施例5)とを第1表記載の割合で実施例1と同様の方法でドライブレンド、熔融混合ペレタイズ、射出成形を行ない試験片を得た。得られた試験片およびペレットについて評価した結果を第1表に示した。いずれも優れた衝撃強度を示し、滞留による増粘はわずかである。



第 1 表

		配合組成						アイゾット衝撃強度		熱変形	溶融粘度	30分耐
		PPS		エポキシ基含有重合体		エラストマ		ノッチ付	ノッチなし	温度	溶融粘度 (ポアズ)	30分耐 留後の MFR 保持率 (%)
		種類	量 (重量%)	種類	量 (重量%)	種類	量 (重量%)	(kg・cm /cm)	(kg・cm /cm)	[高荷 重] (℃)		
実施例	1	A <sup>1)</sup>	80	X <sup>3)</sup>	10	エチレン-プロピレン共重合体	10	61	200以上	102	4,200	90
	2	A	60	X	20	エチレン-ブテン共重合体	20	69	200以上	98	9,100	74
	3	B <sup>2)</sup>	70	X	10	エチレン-アクリル酸エチル共重合体	20	63	200以上	100	4,800	86
	4	B	80	X	5	エチレン-プロピレン-ジエン共重合体	15	52	200以上	101	3,800	95
	5	B	70	X	20	エチレン-メタクリル酸共重合体Na塩	1.0	56	200以上	101	6,900	77
比較例	1	A	100	—	—	—	—	2.2	19	110	2,700	96
	2	A	80	X	20	—	—	63	200以上	102	10,800	38
	3	A	60	X	40	—	—	69	200以上	97	22,000	5

1) A: 酸処理PPS

2) B: NMP処理PPS

3) X: エチレン/メタクリル酸グリシジル(88/12重量比)共重合体

## 実施例 6

実施例 1 で使用したのと同様の PPS 粉末、エチレン/メタクリル酸グリシジル(88/12重量比)共重合体、エチレン-ブテン共重合体およびガラス繊維(3mm 長チョップドファイバー)を 48/6/6/40 の重量比でドライブレンドし、以下実施例 1 と全く同様に溶融混合ペレタイズ、射出成形を行なって試験片を得た。得られた試験片について物性評価した結果を第 2 表に示した。また得られたペレットの溶融粘度(320℃、剪断速度 1,000 秒<sup>-1</sup>)は 10,300 ポアズであり、実施例 1 と同様に測定した 30 分間滯留させた後の MFR の保持率は 91% であった。

## 比較例 4

実施例 6 において、エチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体およびエチレン-ブテン共重合体を配合することなく、PPS 粉末とガラス繊維とを 60/40 の重量比で使用する以外は実施例 6 と同様に溶融混合ペレタイズ、射出成形を行ない試験片を得た。得られた試験片について物性評

価を行ない試験片を得た。得られた試験片について物性評価を行なった結果を第 2 表に示した。エチレン/メタクリル酸グリシジル共重合体およびエチレン-ブテン共重合体を配合した本発明の実施例 6 と比べて大幅に衝撃強度が劣るものであった。

## 比較例 5

実施例 6 において、PPS 粉末、エチレン/メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン-ブテン共重合体およびガラス繊維を 48/6/6/40 の重量比で使用するのに代えて、PPS 粉末、エチレン/メタクリル酸グリシジル共重合体およびガラス繊維を 48/12/40 の重量比で使用する以外は実施例 6 と全く同様に溶融混合ペレタイズ、射出成形および評価を行なって第 2 表記載の結果を得た。

得られたペレットの溶融粘度は 23,000 ポアズであり、30 分間滯留させた後の保持率は 33% であった。本発明の実施例 6 と比べて滯留により大幅に増粘し、熱安定性に劣るものであった。

## 実施例7

エチレン/メタクリル酸グリシジル(88/12重量比)共重合体に代えて、エチレン/メタクリル酸グリシジル(94/6重量比)共重合体を使用する以外は実施例6と同様に熔融混合ベレタイズ、射出成形を行ない試験片を得た。得られた試験片について物性評価した結果は第2表記載の通りであった。

## 実施例8~10

実施例1と同様のPPS粉末、エチレン/メタクリル酸グリシジル(88/12重量比)共重合体、ガラス繊維およびエチレン-プロピレン共重合体(実施例8)、またはエチレン-プロピレン-ジエン共重合体(実施例9)、またはエチレン-アクリル酸エチル共重合体(実施例10)とを第2表記載の割合で実施例1と同様の方法で熔融混合ベレタイズ、射出成形を行ない試験片を得た。得られた試験片について評価した結果を第2表に示した。

## 実施例11~13

フィリップス・ベトロリアム社製PPS“ライトンPR-06”、エチレン/メタクリル酸グリシジル(88/12重量比)共重合体、ガラス繊維およびスチレン-エチレン-ブタジエンブロック共重合体(SEBS)(実施例11)、またはエチレン-酢酸ビニル共重合体(実施例12)、または四フッ化エチレン-プロピレン共重合体(実施例13)とを第2表記載の割合で実施例1と同様の方法で熔融混合ベレタイズ、射出成形を行ない試験片を得た。得られた試験片について評価した結果を第2表に示した。

第2表

		配合組成						アイゾット衝撃強度		熱変形	
		PPS		エポキシ基含有重合体		エラストマー		ガラス繊維	ノッチ付	ノッチなし	温度
		種類	量 (重量%)	種類	量 (重量%)	種類	量 (重量%)	配合量 (重量%)	(kg・cm/cm)	(kg・cm/cm)	[高荷重] (℃)
実施例	6	A <sup>1)</sup>	48	X <sup>3)</sup>	6	エチレン-ブテン共重合体	6	40	18	67	259
	7	A	48	Y <sup>5)</sup>	6	エチレン-ブテン共重合体	6	40	17	58	259
	8	A	42	X	6	エチレン-プロピレン共重合体	12	40	19	68	256
	9	A	52	X	4	エチレン-プロピレン-ジエン共重合体	4	40	16	55	260
	10	A	54	X	3	エチレン-アクリル酸エチル共重合体	3	40	15	52	262
	11	C <sup>4)</sup>	56	X	9	SEBS	5	30	15	50	257
	12	C	48	X	8	エチレン-酢酸ビニル共重合体	4	40	14	46	259
	13	C	48	X	8	四フッ化エチレン-プロピレン共重合体	4	40	14	45	258
比較例	4	A	60	-	-	-	-	40	9	31	263
	5	A	48	X	12	-	-	40	18	68	258

1) A: 粒処理PPS

3) X: エチレン/メタクリル酸グリシジル(88/12重量比)共重合体

4) C: フィリップスベトロリアム社製“ライトンPR-06”

5) Y: エチレン/メタクリル酸グリシジル(94/6重量比)共重合体

## 実施例14～19

参考例1と全く同様に重合操作を行い、得られた反応混合物を100℃まで冷却し、攪拌下に水に投入後濾過し生成物を回収した。得られた生成物を70℃の温水で5回洗浄後、イオン交換水10ℓとともにオートクレーブに仕込み、密閉して攪拌下170℃まで昇温し、この温度に30分間保持した後冷却した。オートクレーブから内容物を取り出して濾過した後、室温のイオン交換水で洗浄し、120℃で24時間減圧乾燥して粉末状PPSを約2kg得た。同様の操作を繰返して以下に記載の実施例14～19に供した。

上記のPPS、エチレン/メタクリル酸グリシジル(88/12重量比)共重合体およびエチレン-アクリル酸ブチル共重合体(実施例14)、またはエチレン-プロピレン共重合体(実施例15)、またはエチレン-ブテン共重合体(実施例16)、およびこれらにさらにガラス繊維(実施例17～19)とを第3表記載の割合で配合し、実施例1と同様の方法で溶融混合ペレタイズ、射

出成形を行い試験片を得た。得られた試験片について評価した結果を第3表に示した。

第3表

		配合組成							アイゾット衝撃強度		熱変形	
		PPS		エポキシ基含有重合体		エラストマ			ガラス 繊維 配合量	ノッチ付	ノッチなし	温度
		種類	量	種類	量	種類	量	(kg・cm /cm)		(kg・cm /cm)	[高荷 重] (℃)	
												(重量%)
実施例	14	D <sup>6)</sup>	80	X <sup>3)</sup>	10	エチレン-アクリル酸ブチル共重合体	10	—	59	200以上	103	
	15	D	60	X	20	エチレン-プロピレン共重合体	20	—	67	200以上	98	
	16	D	70	X	10	エチレン-ブテン共重合体	20	—	64	200以上	101	
	17	D	42	X	6	エチレン-アクリル酸ブチル共重合体	12	40	20	67	255	
	18	D	48	X	6	エチレン-プロピレン共重合体重合体	6	40	17	54	258	
	19	D	48	X	6	エチレン-ブテン共重合体	6	40	18	56	259	

3) X: エチレン/メタクリル酸グリシジル(88/12重量比)共重合体

6) D: 熱水処理PPS

<発明の効果>

本発明のポリフェニレンスルフィド組成物は、PPSが本来有する耐熱性をほとんど損なうことなく耐衝撃性を大幅に向上させ、溶融滞留による増粘も小さい。

そして本発明のポリフェニレンスルフィド組成物は、その優れた特性を利用して、電気・電子製品、自動車部品、事務機器部品、航空・宇宙機器部品などの分野に広く活用され得る。

特許出願人 東レ株式会社